

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-050037

(43)Date of publication of application : 23.02.1999

(51)Int.Cl.

C09J179/08  
C08G 73/10

(21)Application number : 09-210242

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.08.1997

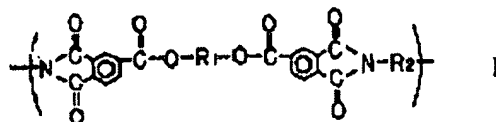
(72)Inventor : HASE NAOKI  
FURUYA HIROYUKI  
TANAKA SHIGERU

## (54) LIQUID JOINTING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject material that is excellent in heat resistance, processability and adhesion, particularly shows low water absorption and can be suitably used as a mounting material for semiconductor devices by using a specific aromatic polyester imide polymer.

SOLUTION: (A) The powder of an aromatic polyester imide polymer that contains recurring units of formula I (R1 and R2 are each a divalent organic group) and has an water absorption of  $\leq 1.0\%$  is dissolved in (B) a polar solvent as N-methyl-2-pyrrolidone to obtain the objective material. In the formula I, R1 is methylene, p-phenylene, m-phenylene, a group of formula II (R3 is -O-, -S-, -CO-) and preferably diphenylene. In addition, R2 is preferably p-phenylene, m-phenylene, diphenylene, a group of formula III [R4 is -O-, -S-, -O-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-O], group of formula IV and formula V (R5 is -O-, -S-, -CO-).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-50037

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 J 179/08  
C 0 8 G 73/10

識別記号

F I  
C 0 9 J 179/08  
C 0 8 G 73/10

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-210242

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月5日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 長谷 直樹

滋賀県大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学  
工業株式会社滋賀工場内

(72) 発明者 古谷 浩行

大阪府高槻市上土室1-10-6-412

(72) 発明者 田中 滋

滋賀県大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学  
工業株式会社滋賀工場内

(74) 代理人 弁理士 楠本 高義

(54) 【発明の名称】 液状接合部材

(57) 【要約】

【課題】 極性溶媒に可溶であり、かつ耐熱性、加工性、接着性に優れ、しかも吸水率が1.0%以下という低い液状接合部材を提供することを目的とする。

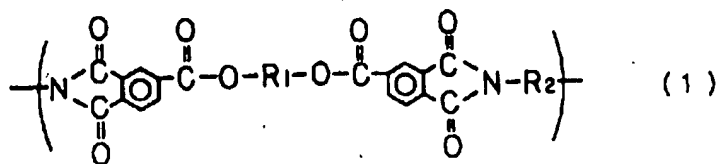
【解決手段】 本発明に係る液状接合部材は、一般式(1)化1

【化1】(ただし、式中、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> は2価の有機基を示す。)で表される繰り返し単位を含有する芳香族ポリエステルイミド重合体を含有してなる溶液状の接合部材を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)化1

\*【化1】



(ただし、式中、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は2価の有機基を示す) で表される繰返し単位を含有し、かつ吸水率が1.0 %以下の芳香族ポリエステルイミド重合体を含むことを特徴とする液状接合部材。

【請求項2】 一般式(1)において、 $\text{R}_1$  がメチレン基、 $p$ -フェニレン基、 $m$ -フェニレン基、ジフェニレン基、または一般式(2)化2

【化2】



(但し、式中、 $\text{R}_3$  は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$  を示す。) で表される基であることを特徴とする請求項1に記載する液状接合部材。

【請求項3】 一般式(1)において、 $\text{R}_2$  が $p$ -フェニレン基、 $m$ -フェニレン基、ジフェニレン基、または、一般式(3)化3

【化3】



(ただし、式中、 $\text{R}_4$  は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{O}-$  を示す。) で表される基、一般式(4)化4

【化4】



で表される基、又は一般式(5)化5

【化5】



(ただし、式中、 $\text{R}_5$  は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  を示す。) で表される基であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載する液状接合部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液状接合部材に関する、詳しくは、電子部品、電子回路基板等の固定用又は※50

※絶縁用等の耐熱性を要求される液状接合部材に関する。特に、フレキシブルプリント基板(以下、FPCと略す。)や半導体素子のダイボンディング用、あるいはLOC(Lead on Chip)、BGA(Ball Grid Array)、CSP(Chip Size Package)等の半導体装置の実装材料として好適に用いることのできる液状接合部材に関する。

【0002】

【従来技術】 近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が進んでおり、それらに伴って用いられる電子部品に対する小型化、軽量化が求められてきている。そのため半導体素子パッケージ方法やそれらを実装する配線材料又は配線部品も、より高密度、高機能、かつ高性能なものが求められるようになってきた。特にLOC、CSP、BGAといった構造の半導体パッケージ、MCM(Multi Chip Module)等の高密度実装材料や多層FPC等のプリント配線材料、さらには、航空宇宙材料に好適に用いることのできる、良好な接着特性を示す絶縁接着材料が求められている。

【0003】 一般に電子部品や電子材料に用いられる絶縁接着材料としては、低温(200℃)で加工でき、取扱いが容易であることから、エポキシ系樹脂やアクリル系樹脂が用いられることが多く、これらの接着材料は半導体装置を製造するときに、例えば、エポキシ樹脂に銀フィラーを分散させた銀ペーストとして、リードフレームと半導体チップを接着する用途にも用いられている。

【0004】 しかし、これらの接合部材は、低温での取扱いは容易であるが、高温での耐熱性に劣るという問題を有している。また、硬化には長時間のキュアを必要とし、キュア時には低分子量のガスが発生するため、例えば、リードフレームと半導体チップを接合する用途に用いた場合、その発生ガスによりチップ表面が汚れ、リードフレームとチップの密着性が悪くなり、製品の歩留りが悪くなるという問題も有していた。その為、特に半導体装置を製造するときのような高密度実装材料用途には、更なる高性能な接合材料が強く要望されていた。

【0005】 かかる要望に応える接合材料として、ポリイミドは、高い耐熱性、機械的強度を有しており、しかも電気特性に優れるという優れた特性により有望である。しかし、一般にポリイミドは閉環状態でほとんど不溶、不融であり、有機絶縁材料として、FPCやTAB用FCテープのベースフィルム等には利用されているが、高密度実装材料には、使用することが困難であつ

た。

【0006】しかし、近年、ポリイミドでありながら、その特性の向上により、接合材料として使用できる例が提案されてきている。無水ピロメリット酸と通常の芳香族ジアミンとから合成されるポリアミド酸のようなポリイミド樹脂の前駆体溶液に銀フィラーを混練してなる銀ペースト組成物が提案されており、具体的には、特開昭60-71662号において、シロキサンジアミンを用いたシロキサン変性ポリイミド樹脂の前駆体の有機溶剤溶液に銀フィラーを混練した導電性銀ペースト組成物が

開示されている。これによればダイボンディング時の加熱硬化により上記前駆体が閉環（イミド化）して耐熱性に優れたポリイミド樹脂を与えるため、半導体装置の高温での電気特性に好結果がもたらされる。  
【0007】また、特開平2-138789号では、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンからなる芳香族ポリイミドとマレイミドとを混合した樹脂組成物から得られる接着フィルムを用い、ポリイミドフィルム等の基材と銅箔を接着させるFPCの製造方法が提案されている。また、特開平5-179224号や特開平5-112768号では、種々の加熱圧着できる熱可塑性ポリイミド接着材料について提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、エポキシ樹脂や、ポリイミド前駆体を閉環（イミド化）した樹脂に銀フィラーを混練した接合材料は、吸湿率が比較的高く、エポキシ樹脂で半導体装置を封止し、ハンダリフ\*

\*ロー等の段階で240℃程度の熱履歴がかけられた際、接着剤等に吸収された水分が膨張し、パッケージクラックを生じるといった問題があった。

【0009】さらに、上記記載のポリイミド系接着フィルムは、ポリイミド熔融流動性を改善して接着剤としての利用が可能であるが、接着に高温・長時間を要し、加工性に問題があった。また、接着フィルムは、従来の銀ペーストで利用されてきた接合設備及び工程が利用できず、フィルムを打抜き、リードフレームに貼り合わせるという工程のために新たな設備が必要となる。また、リール状のラインで流されるため、フィルムを所定の大きさに打ち抜く際は、長尺方向でちぎれないように、打ち抜かれたフィルムに余白があり、この余白部分は廃棄処分される。このように、銀ペーストからフィルム状接着剤に移行する際に、半導体装置製造のコストアップにつながるという問題もあった。

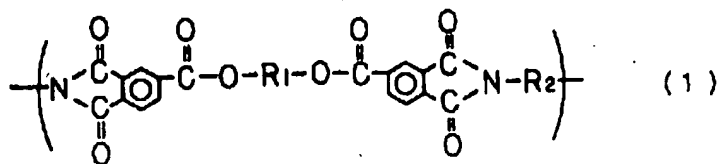
【0010】そこで、本発明者らは、上記問題を解決し、耐熱性、加工性、接着性に優れ、特に低い吸水率を示す優れた特性を有する液状接合部材を提供することを目的に鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったのである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するための本発明に係る液状接合部材の要旨とするところは、一般式(1)化6

【0012】

【化6】



【0013】(ただし、式中、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> は2価の有機基を示す)で表される繰り返し単位を含有し、かつ吸水率が1.0%以下の芳香族ポリエステルイミド重合体を含むことにある。

【0014】また、一般式(1)において、R<sub>1</sub> がメチレン基、p-フェニレン基、m-フェニレン基、ジフェニレン基、または一般式(2)化7

【0015】

【化7】



【0016】(但し、式中、R<sub>3</sub> は、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-を示す。)で表される基であることにある。

【0017】一般式(1)において、R<sub>2</sub> がp-フェニル※50

※レン基、m-フェニレン基、ジフェニレン基、または、一般式(3)化8

【0018】

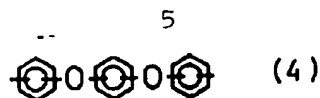
【化8】



【0019】(ただし、式中、R<sub>4</sub> は、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-、-O-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-を示す。)で表される基、一般式(4)化9

【0020】

【化9】



【0021】で表される基、又は一般式(5)化10

【0022】

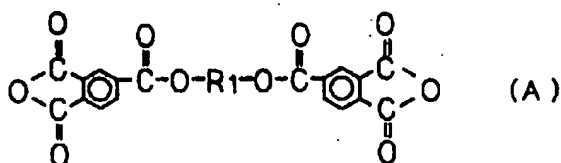
【化10】



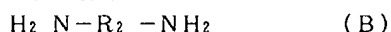
【0023】(ただし、式中、R<sub>5</sub> は、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-を示す。)で表される基であることにある。

【0024】

\*



【0028】(式中、R<sub>1</sub> は一般式(1)におけるR<sub>1</sub>と同じ2価の有機基を示す。)で表されるエステル基を含むテトラカルボン酸二無水物であり、また、ジアミンは、一般式(B)



(式中、R<sub>2</sub> は一般式(1)におけるR<sub>2</sub>と同じ2価の有機基を示す。)で表されるジアミンを原料とする。

【0029】一般式(A)で表されるエステル基を含むテトラカルボン酸二無水物は、トリメリット酸無水物モノクロライドと二価フェノールを室温以下で反応させる方法、あるいは、トリメリット酸無水物と二価フェノールのジメチルエステルを200~300℃の高温で反応させる方法によって合成される。

【0030】ここで、原料となる二価フェノールとしては、ハイドロキノン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、レゾルシノール、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、4,4'-ジヒドロキシフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパンなどがある。

【0031】一般式(A)で表されるエステル基を含むテトラカルボン酸二無水物の最も代表的な例としては、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物(以下、ESDAと略す。)、3,3',4,4'-ヒドロキシジ※50

\*【発明の実施の形態】以下、本発明に係る液状接合部材をその製造方法と共に、実施の形態の一例について具体的に説明する。

【0025】本発明において用いられるポリエステルイミドは、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを原料として重合させて製造するポリアミド酸をイミド化させて製造される。

【0026】本発明に用いられるポリエステルイミドの原料である、テトラカルボン酸二無水物は、一般式

(A)化11

【0027】

【化11】

20※ベンゾエートテトラカルボン酸二無水物(以下、TMHQと略す。)がある。

【0032】これらのエステル基を含むテトラカルボン酸二無水物は、ジアミンと重合させ、イミド化した場合には、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等といった極性溶媒に溶解しやすい。また、製造されたポリイミドの吸水率が低くなるという利点を有する。

【0033】また、本発明の液状接合部材において、酸二無水物成分として上記エステル酸のみでも良いが、この他に1以上の酸二無水物を本発明の効果を阻害しないような割合で混合し、共重合させることもできる。この酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,7,8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシ

アミノフェノキシ) フェニル) エタン、1,1 -ビス(3-  
 メチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) エタン、1,  
 1 -ビス(3- エチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニ  
 ル) エタン、1,1 -ビス(3- プロピル-4-(4-アミノフェ  
 ノキシ) フェニル) エタン、1,1 -ビス(3- イソプロピ  
 ル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) エタン、1,1 -  
 ビス(3- ブチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) エ  
 タン、1,1 -ビス(3-sec- ブチル-4-(4-アミノフェノキ  
 シ) フェニル) エタン、1,1 -ビス(3- メトキシ-4-(4-  
 アミノフェノキシ) フェニル) エタン、1,1-ビス(3-  
 エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) エタン、  
 1,1 -ビス(3,5- ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ) フ  
 ェニル) エタン、1,1 -ビス(3,5- ジメトキシ-4-(4-ア  
 ミノフェノキシ) フェニル) エタン、2,2-ビス(4-(4-  
 アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、2,2-ビス(3-  
 メチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、  
 2,2-ビス(3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニ  
 ル) プロパン、2,2-ビス(3-プロピル-4-(4-アミノフェ  
 ノキシ) フェニル) プロパン、2,2-ビス(3-イソプロピ  
 ル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、2,2-  
 ビス(3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) プ  
 ロパン、2,2-ビス(3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキ  
 シ) フェニル) プロパン、2,2-ビス(3-メトキシ-4-(4-  
 アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、2,2-ビス(3-  
 エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパ  
 ン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)  
 フェニル) プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメトキシ-4-(4-  
 アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、1,1-ビス(4-  
 (4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、1,1-ビス  
 (3- メチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパ  
 ン、1,1-ビス(3- エチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェ  
 ニル) プロパン、1,1-ビス(3- プロピル-4-(4-アミノフ  
 ェノキシ) フェニル) プロパン、1,1-ビス(3- イソプロ  
 ピル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、1,  
 1-ビス(3- ブチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル)  
 プロパン、1,1-ビス(3-sec- ブチル-4-(4-アミノフェノ  
 キシ) フェニル) プロパン、1,1-ビス(3-メトキシ-4-  
 (4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、1,1-ビス  
 (3-エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) プロ  
 パン、1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキ  
 シ) フェニル) プロパン、1,1-ビス(3,5-ジメトキシ-4-  
 (4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、1,1,1,3,  
 3,3-ヘキサフルオロ- 2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキ  
 シ) フェニル) プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ  
 - 2,2-ビス(3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニ  
 ル) プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ- 2,2-ビス  
 (3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパ  
 ン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ- 2,2-ビス(3-プロピ  
 ル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、1,1,  
 1,3,3,3-ヘキサフルオロ- 2,2-ビス(3-イソプロピル-4-

10

20

30

40

50

-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-メトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,5-ジメトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ブタン、2,2-ビス(3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ブタン、2,2-ビス(3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ブタン、2,2-ビス(3-プロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ブタン、2,2-ビス(3-イソプロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ブタン、2,2-ビス(3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ブタン、2,2-ビス(3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ブタン、2,2-ビス(3-メトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ブタン、2,2-ビス(3-エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ブタン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ブタン、2,2-ビス(3,5-ジメトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ブタン、3,3-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,3-ビス(3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,3-ビス(3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,3-ビス(3-プロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,3-ビス(3-イソプロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,3-ビス(3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,3-ビス(3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,3-ビス(3-メトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,3-ビス(3-エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,3-ビス(3,5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,3-ビス(3,5-ジメトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,5-ビス(4-

\* (4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,5-ビス(3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,5-ビス(3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,5-ビス(3-プロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,5-ビス(3-イソプロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,5-ビス(3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,5-ビス(3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,5-ビス(3-メトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,5-ビス(3-エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,5-ビス(3,5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、3,5-ビス(3,5-ジメトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ペンタン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)エーテル、ビス(3-(4-アミノフェノキシ)フェニル)エーテル、ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェニル)エーテルなどがあ

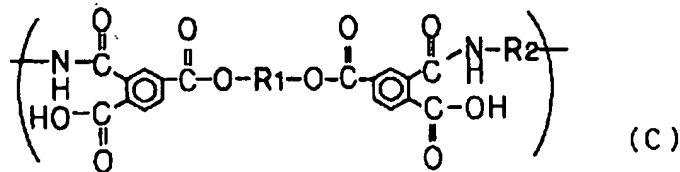
【0036】また、本発明において脂肪族または脂環式ジアミンを、本発明の効果を著しく低下させない範囲で使用してもよい。このようなジアミンとしては、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミンなどがある。これらのジアミンを単独で用いることもできるし、また、共重合させてもよい。

【0037】これら脂肪族ジアミンとの混合比率は、特には限定されない。脂肪族は、ベンゼン環を含む芳香族基より柔軟であるため、樹脂自体の弾性率を低くしたい場合に、これらを混合し共重合させることにより、適用することができる。

【0038】本発明に用いられる芳香族ポリエステルイミド重合体を上記テトラカルボン酸二無水物及びジアミンから得るための重合方法としては、極性溶液中で一般式(C)化12

【0039】

【化12】



【0040】(ただし、式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は一般式(1)と同じものを示す。)で表されるポリエステルイミド重合体を合成、単離した後、イミド化して一般式※50

※(1)で表される芳香族ポリエステルイミド重合体を二段合成法や、極性溶媒中でイミド化まで完結させて一般式(1)で表される芳香族ポリエステルイミド重合

体を得る一段合成法がある。

【0041】まず、一段合成法について説明する。上記一般式(A)で表される酸二無水物1当量に対して、ジアミンを0.8~1.2当量、好ましくは0.95~1.05当量使用し、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の極性溶媒中で0~100℃で数十分から数時間反応させた後、イミド化を行う。イミド化には、(1)50~200℃で数十分から数時間、加熱により反応させてイミド化を行う方法と、(2)50~180℃で、無水酢酸2~5当量、ピリジン1~2当量加えて化学的にイミド化を促進させる方法がある。

【0042】次に、二段合成法について説明する。上記一般式(A)で表される酸二無水物1当量に対してジアミンを0.8~1.2当量、好ましくは0.95~1.05当量使用し、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等極性溶媒中で0~100℃、好ましくは0~60℃の範囲で反応させることによって、上記一般式(C)で表されるポリアミド酸誘導体を製造し、従来より用いられている脱水環化法により、一般式(C)で表される本発明に用いられる芳香族ポリエステルイミド重合体を製造することができる。

【0043】ここで、脱水環化法は、(1)重合体を単離した後、150~350℃の加熱により環化する方法、(2)溶液状態において、80~400℃、好ましくは100~250℃で加熱することで環化する方法がある。この方法の場合、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等のような水と共沸する溶媒を上記極性溶媒と併用するのが好ましい。

【0044】また、(3)溶液状態で酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸等の酸無水物のような化学的脱水剤により環化する方法がある。この場合、環化反応を促進する物質としてピリジン、キノリン、ピコリン等を併用することが好ましい。

【0045】なお、酸二無水物とジアミンの配合比率については、高分子量のポリエステルイミド重合体を得るには酸二無水物をジアミンを上記範囲内、すなわち酸二無水物1当量に対し、ジアミンを0.8~1.2当量、好ましくは、0.95~1.05当量で配合するのが好ましく、この範囲を外れると低分子量のものしか得られない傾向にある。

【0046】このようにして得られた芳香族ポリエステルイミド重合体の分子量については、特に規制されるものではないが、平均分子量は、10,000以上、500,000以下の範囲で、特に好ましくは、50,000以上、200,000以下がよい。分子量が、10,000に満たない場合、樹脂が脆くなり、膜成形能に劣る。また、分子量が500,000を超える場合は、溶媒可溶性に劣ることとなる。

【0047】また、ガラス転移温度が、300℃以下であるため、加工性に優れている。さらに、優れた吸水率を有しており、20℃の純水で24時間浸した時の吸水率が1.0%以下という低吸収率を示すことが確認されている。

【0048】上記のようにして得られた反応液に、上記極性溶媒と相溶性でありかつ樹脂に対して貧溶媒である溶媒、例えば低級アルコール、水等を大過剰に注いで沈殿物を得て、濾過、乾燥し、粉碎して芳香族ポリエステルイミド重合体の粉体を得る。

【0049】更に、得られた芳香族ポリエステルイミド重合体の粉末を、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等極性溶媒中に溶解させて本発明にかかる液状接合部材を得る。配合割合は、その樹脂の特性により、種々の値を採ることができるが、例えば、10重量%のNMP溶液で使用するができる。

【0050】なお、この接合部材に熱伝導性が必要な場合、樹脂に対して0~80重量%のAg、Au、Al、Ni、C、SiC、SiO<sub>2</sub>、MgO、BN<sub>3</sub>、Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、ZrO等の熱伝導性フィラーを混入することができる。フィラーが80重量%を超えると接着性が低下する。

【0051】また、この接合部材に導電性が必要な場合、樹脂に対して50~80重量%のAg、Au、Al、Ni、C等の金属フィラーを使用することができる。フィラーが50重量%より少ないと導電性付与効果が小さく、80重量%を超えると接着性が低下する。

【0052】以上のようにして得られた本発明にかかる液状接合部材は、その構造より、耐熱性、接着性に優れ、さらに低吸湿率を示し、パッケージクラックを生じることがない。また、従来の設備、工程で、必要な量のみ使用することができるため、フィルム状接合部材に比較して、コストダウンを図ることができる。

【0053】次に、本発明の液状接合部材を用いて、半導体装置における支持部材に半導体素子を接合するには、以下のような方法がある。

【0054】(1)支持部材に上記液状接合部材をディスペンスし、この上に半導体素子を載置して加熱処理をする。(2)上記液状接合部材の浴に支持部材の接着面を付け、その上に半導体素子を載置して加熱処理をする。(3)半導体素子の接合面に、上記液状接合部材をディスペンスし、この上に支持部材を載置して加熱処理をする。(4)上記液状接合部材の浴に半導体素子の接着面を付け、その上に支持部材を載置して加熱処理する。なお、加熱条件は、通常の加熱条件で良いが、例えば、300℃、2MPaの圧力で2秒間プレスする。

【0055】このような接着加工の後、支持部材と半導体素子の電気的接合を図る目的で、ワイヤーボンディングが施され、エポキシ樹脂等の樹脂封止やガラス封止、



セラミック封止等で封止される。

【0056】以上のようにして得られた半導体装置の1例として、図1から図3に樹脂封止型半導体装置の断面図を示す。図1は、支持部材（リードフレーム）14に、接合部材12を介して半導体素子10が接合されており、半導体素子10と外部リード線20はボンディングワイヤ16によってワイヤボンディングされている。半導体装置全体はエポキシ樹脂18で封止されている。図2は、半導体素子10の上に接合部材12を介して外部リード線を兼ねた支持部材14が接合されており、半導体素子10と支持部材14はボンディングワイヤ16によってワイヤボンディングされている。半導体素子全体はエポキシ樹脂18で封止されている。図3は、回路パターンを施工したセラミック、プラスチック、金属等の支持部材14の上に、接合部材12を介して半導体素子10が接合されており、支持部材14の回路パターン電極にボンディングワイヤ16によって半導体素子10が接合されている。この支持部材14は、基板積層技術等によって厚み方向に電氣的導通があり、半導体素子10の電極はボンディングワイヤ16を通して外部のハンダボール22に電氣的に通じている。半導体装置全体はエポキシ樹脂18で封止されている。

【0057】以上、本発明にかかる液状接合部材について、その製造方法と共に、実施の形態の例を説明したが、本発明は、これらの実施の形態のみに限定されず、その趣旨を逸脱しない範囲内で、当業者の知識に基づき、種々なる改良、変更、修正を加えた態様で実施するものである。

【0058】

【実施例】次に、本発明の実施例をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみにによって限定されるものではない。

【0059】（実施例1）氷浴中において、攪拌機を備えた500ml三口セパラブルフラスコに2,2-ビス（（4-アミノフェノキシ）フェニル）プロパン（以下、BAPPと略す。）18.7g（45.6mmol）とN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFと略す。）239.6gを入れ、窒素雰囲気下で攪拌し十分溶かした。次に、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物（以下、ESDAと略す。）25.7g（44.6mmol）を投入し、10gのDMFでセパラブルフラスコの壁面を洗浄した。約1時間攪拌しながら放置した後、あらかじめ0.6gのESDAを5.4gのDMFに溶かした溶液を、フラスコ中のワニス粘度に注意しながらフラスコ中に徐々に投入した。粘度が2000ポイズに達した後、ESDA溶液の投入を終了し、ポリアミド酸溶液を得た。

【0060】ここで、得られたポリアミド酸溶液のイミド化状態でのガラス転移温度と吸水率を測定するために、フィルムを作成した。フィルム製膜は、以下のようにして行う。ポリアミド酸ワニス100gに無水酢酸10g、イソキノリン10g、DMF10gを入れ、十分攪拌した後、PETフィルム上に0.3mm間隔のコーターで塗布し、80℃のオーブンで10分間加熱し、PETフィルムから剥がした後、端部を固定して100℃から250℃へ連続的に昇温し、昇温後5分間加熱してイミド化させ、30μm厚のポリイミドフィルムを得た。ガラス転移温度については、TMAにより測定し、吸水率については、ASTM-570に従って20℃の純粋中に浸した後の重量変化を測定した。

【0061】ポリアミド酸の溶液状態で、イミド化を行うため、室温でポリアミド酸溶液中に、無水酢酸10g、ピリジン10g、DMF100gを入れ、数十分から数時間攪拌し、イミド化を行った。

【0062】製造されたポリエステルイミド重合体溶液を200g取り分け、2リットルのメタノール中に滴下し、汙別してポリエステルイミドエステル酸重合体を得た。さらに、真空オーブン100℃で1日間真空乾燥し、粉体を得た。

【0063】得られたポリエステルイミド重合体粉体10gを90gのN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと略す。）に溶解し、液状接合部材を得た。

【0064】製造した液状接合部材の接着性の評価は、10×20mmの大きさの支持部材（42アロイ板）の上に、アプリーケーターで0.3mmの厚みに塗布後、100、150、200、250℃で5分間オーブンで焼成し、30μmの塗布膜を得た。このようにして作製した、接合部材付き支持部材（42アロイ板）の上に、2×2mmの半導体素子を載置して、300℃、2MPaの圧力で2秒間プレスした。得られた半導体素子が接合された支持部材のシェア強度を、シェア強度測定器を用いて、テストスピード5mm/minで測定を行った。

【0065】また、ダミーのリードフレーム上に上記と同様の条件で半導体素子を接合し、ビフェニル系のエポキシ樹脂を用いて封止した。そのダミーの半導体装置を、85℃/85%の環境下で168時間放置した後、室温から徐々に昇温し、最高温度245℃で約10秒間加熱されるように、IRリフロー炉に通した。その後、サンプルをX線透過装置（Ultra-X125）を用いて、非破壊検査を行い、半導体装置のパッケージクラックの有無を確認した。上記使用原料及び測定結果をそれぞれ表1、表2に示す。

【0066】

【表1】

15

16

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
酸二無水物 (g)	ESDA 26.3	EGDA 22.5	TMHQ 23.7	ESDA 28.5	ESDA 30.1	EGDA 26.5
ジアミン (g)	BAPP 18.7	BAPP 22.5	BAPP 21.3	DA3EG 16.5	BAMP 14.9	BAMP 18.5

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
酸二無水物 (g)	PMDA 15.1	PMDA 15.1	DSDA 21.0	DSDA 20.4
ジアミン (g)	BAPS 29.9	BAPSM 29.9	BAPP 24.0	BAPS 24.6

BAMP : 2,2-ビス(4-アミノフェノキシ)メチルプロパン  
 BAPS : ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン  
 BAPSM : ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン  
 DSDA : 3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物

【0067】

\* \* 【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ガラス転移 温度 (°C)	203	170	189	145	136	158
吸水率 (%)	0.4	0.5	0.5	0.6	0.5	0.6
溶解性 (対NMP)	○	○	○	○	○	○
接着強度 (MPa)	>50	>50	>50	>50	>50	>50
クラック (数)	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ガラス転移 温度 (°C)	306	247	259	279
吸水率 (%)	2.3	1.8	3.3	2.5
溶解性 (対NMP)	×	×	○	○
接着強度 (MPa)	—	—	>50	>50
クラック (数)	—	—	10/10	8/10

【0068】(実施例2～6)表1の原料を使用して、※ている。

実施例1と同様に液状接合部材を得、評価を行った。その結果を表2に示す。

【0069】(比較例1～2)表1の原料を使用して、実施例1と同様にポリイミド重合体の粉体を得た。その評価を表2に示す。ただし、接着強度及び、クラック数は、粉体が溶媒に溶けなかったため、加工することができず、測定不能であった。

【0070】(比較例3～4)表1の原料を使用して、実施例1と同様にポリイミド重合体の粉体を得た。その評価を表2に示す。接着強度は、実施例と同様にあるが、吸水率が大いいために、クラックが、高頻度に見じ※50

【0071】

【発明の効果】以上のように、本発明に係る液状接合部材は、耐熱性、接着性にも優れ、NMP等の極性溶媒への溶解性がよく、しかも、吸水率が1.0%以下という低い値を有しているため、加工性に優れ、クラックを発生しない優れた特性を有する。

【0072】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る液状接合部材を使用した半導体装置の実施例である。

【図2】本発明に係る液状接合部材を使用した半導体装

17

18

置の他の実施例である。

【図3】本発明に係る液状接合部材を使用した半導体装置のさらに他の実施例である。

【符号の説明】

10：半導体素子

12：接合部材

14：支持部材

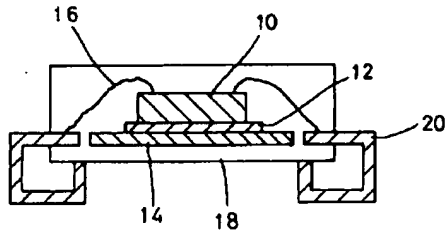
16：ボンディングワイヤ

18：エポキシ封止樹脂

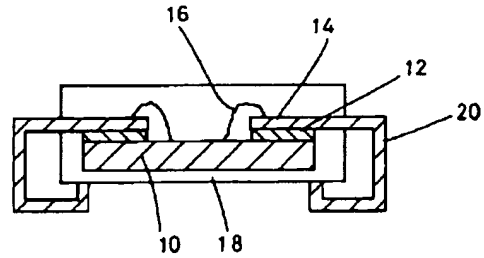
20：外部リード線

22：ハンダボール

【図1】



【図2】



【図3】

